

Rec'd PCT/PTO 07 MAR 2005

PCT/JP2004/001209

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.2.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

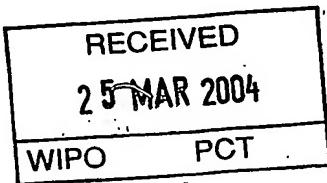
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 1月21日

出願番号
Application Number: 特願2004-013269

[ST. 10/C]: [JP2004-013269]

出願人
Applicant(s): JFEスチール株式会社



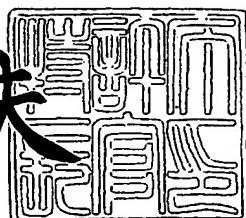
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003S01448
【提出日】 平成16年 1月21日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C23C 2/28
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2番3号 JFEスチール株式会社
【氏名】 内
【氏名】 多田 雅彦
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2番3号 JFEスチール株式会社
【氏名】 内
【氏名】 飛山 洋一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2番3号 JFEスチール株式会社
【氏名】 内
【氏名】 京野 一章
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2番3号 JFEスチール株式会社
【氏名】 内
【氏名】 横石 規子
【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2番3号 JFEスチール株式会社
【氏名】 内
【氏名】 野呂 寿人
【特許出願人】
【識別番号】 000001258
【氏名又は名称】 JFEスチール株式会社
【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 32311
【出願日】 平成15年 2月10日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 32321
【出願日】 平成15年 2月10日
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 32500
【出願日】 平成15年 2月10日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0018860

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のピッチで 10 nm 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5 \mu\text{m}$ 当たりに1個以上存在することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 2】

合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長 $0.5 \mu\text{m}$ のハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比 S_{DR} が 2.0% 以上であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、前記素材鋼板が質量%で、C : 0.25% 以下、Si : $0.03\sim2.0\%$ およびP : $0.005\sim0.07\%$ を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$[C] + [P] \leq [Si] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

【請求項 4】

請求項 3 において、前記素材鋼板にめっき層を付着させる直前の段階で、該素材鋼板に含まれるSiが表面に選択酸化されていないように、前記めっき層を付着させる前に素材鋼板が熱処理されてなることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 において、前記界面直下の地鉄内にSiの酸化物を有することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 6】

請求項 3、4 または 5 において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn : 5% 以下、S : 0.01% 以下およびAl : 0.08% 以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 7】

請求項 3～6 のいずれか1項において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti : 0.2% 以下、Nb : 0.2% 以下およびV : 0.2% 以下のうちから選択した1種または2種以上を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 8】

質量%で、C : 0.25% 以下、Si : $0.03\sim2.0\%$ およびP : $0.005\sim0.07\%$ を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成になる素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されないように熱処理した後、酸素濃度 : $0.005\text{vol}\%$ 以下の雰囲気中でめっき温度まで冷却し、該素材鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっき層を形成させ、引き続いて $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の昇温速度で $460\sim600^\circ\text{C}$ の温度範囲に加熱し、この加熱温度範囲で保持してめっき層の合金化処理を施すことを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$[C] + [P] \leq [Si] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

【請求項 9】

請求項 8 において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn : 5% 以下、S : 0.01% 以下およびAl : 0.08% 以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti : 0.2% 以下、Nb : 0

.2%以下およびV:0.2%以下のうちから選択した1種または2種以上を含有する組成であり、さらに前記昇温速度と素材鋼板中のSi含有量が下記(2)式を満足することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$ST \geq 3.25 / [Si] \quad \dots \quad (2)$$

但し、式中のSTは昇温速度(℃/s)であり、[Si]は鋼板中のSi含有量(質量%)である。

【書類名】明細書

【発明の名称】めっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、素材鋼板（母材）に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車、家電、建材等の分野において素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板、中でも安価に製造できかつ塗装後の防錆性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。特に自動車分野において、素材鋼板の高性能化とともに軽量化が推進され、素材鋼板の高強度化が求められており、防錆性を兼ね備えた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の使用量が増加する傾向にある。

【0003】

しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層と素材鋼板の界面は脆弱なため、例えば金型によるプレス成形時にめっき層が剥離し、剥離しためっき層が金型に付着して製品品質を劣化させるので、金型を清掃する工程が頻繁に必要であったり、副資材による接着接合部でめっき層が剥離して所望の接着強度が得られなかったり、あるいは冬期自動車走行時の石はね等によるチッピングによりめっき層が剥離して、所望の防錆性を維持することができなかったりするという問題があった。

【0004】

一般的に、溶融亜鉛めっき鋼板は、素材鋼板の表面を前処理工程にて脱脂および／または酸洗して洗净するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で素材鋼板表面の油分を燃焼除去した後、弱酸化性あるいは還元性雰囲気中で予熱し、還元性雰囲気中で再結晶焼鈍される。その後、還元性雰囲気中で素材鋼板を、めっきに適した温度まで冷却して大気に触れることなく微量Al（0.1～0.2質量%程度）を添加した溶融亜鉛めっき浴中に浸漬した後、めっき厚を調整することで製造される。

【0005】

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層は、FeとZnの相互拡散により形成されるFe-Zn合金相からなる。めっき層と素材鋼板との界面近傍には、Fe含有率の高いFe-Zn合金相が形成し、めっき表層側にいくにしたがってFe含有率の低いFe-Zn合金相が形成される。めっき層と素材鋼板との界面近傍に形成されるFe含有率の高いFe-Zn合金相（例えば Γ 相や Γ 1相）は硬質で脆いため、過度に厚く形成するとめっき層と素材鋼板の界面の脆弱性を助長する。さらに、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層がFe-Zn合金相であることに起因して、めっき層と素材鋼板の界面におけるめっき層の密着性が悪く、めっき層と鋼板の界面で剥離しやすいという欠点もある。

【0006】

従来より、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、素材鋼板に対するめっき密着性を向上させる方法が種々検討されている。例えば、特許文献1では、母材にC:0.006質量%以下の極低炭素IF鋼(Interstitial Free Steel)を使用した場合に鋼中にSi、P等を適量添加することで、母材の結晶粒界にめっき層中のZnの拡散を促進してめっき密着性を向上させる技術が開示されている。しかし、近年の高強度化の要求に応じるために極低炭素IF鋼では強度不足になり満足する性能を得ることはできない。また、高強度化した鋼板（例えば、母材中にCその他の合金元素を多く含有させ、引張強さを440MPa以上とした鋼板）を用いた場合、前記特許文献1に記載の方法では必ずしも満足するめっき皮膜の密着性が得られないという問題があった。

【0007】

また、特許文献2では、母材にP:0.010～0.10質量%、Si:0.05～0.20質量%を含有し、かつSi \geq Pを満足するP添加鋼を使用した場合に、めっき皮膜の密着性が向上することが記載されている。しかし、前記P添加鋼以外の鋼板に適用した場合、必ずしも満足する

めっき皮膜の密着性が得られないという問題があった。

【0008】

さらに、特許文献3では、母材にC:0.05~0.25質量%の低炭素鋼を使用し、Si、Alを適量添加した高強度残留オーステナイト鋼の場合に鋼中にTi、Nb等を適量添加して粒界Cを固定することでめっき界面強度を向上させる技術が開示されている。しかし、残留オーステナイト鋼についての技術であり、特許文献3に記載の方法ではその他の残留オーステナイト相を有しない高強度鋼板については必ずしも十分な性能が得られないという問題があった。

【0009】

また、従来から合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層と鋼板の界面の密着性を向上する方法について、めっき層と素材鋼板の界面の形状に着目した研究が種々検討されている。例えば、特許文献4および5には、めっき層を除去した後の鋼板表面の粗さが10点平均粗さRzで $6.5 \mu\text{m}$ 以上とする技術が開示されている。また、特許文献6には、P添加鋼についてめっき被膜除去後の鋼表面の粗さRzを、 $12 \geq Rz \geq 0.0075 \cdot Sm + 6.7$ （但し、Rz（ μm ）：10点平均粗さ、Sm（ μm ）：凹凸の平均間隔）とする技術が開示されている。ところが、本発明者らが鋭意研究した結果、めっき密着性に寄与するめっき層と素地鋼板の界面の形状について、従来知見で表記された10点平均粗さRzでは定義し得ない微細凹凸が重要であり、これにより従来にはない著しくめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得ることができるという新たな知見を得た。

【0010】

- 【特許文献1】特許第3163986号公報
- 【特許文献2】特許第2993404号公報
- 【特許文献3】特開2001-335908号公報
- 【特許文献4】特許第2638400号公報
- 【特許文献5】特許第2932850号公報
- 【特許文献6】特許第2976845号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、めっき密着性が従来にはない著しく優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の要旨は以下のとおりである。

(I) 合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のピッチで 10nm 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5 \mu\text{m}$ 当たりに1個以上存在することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0013】

(II) 合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長 $0.5 \mu\text{m}$ のハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比Sdrが 2.0% 以上であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0014】

(III) 上記(I)または(II)において、前記素材鋼板が質量%で、C:0.25%以下、Si:0.03~2.0%およびP:0.005~0.07%を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$[C] + [P] \leq [Si] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

【0015】

(IV) 上記(III)において、前記素材鋼板にめっき層を付着させる直前の段階で、該素材鋼板に含まれるSiが表面に選択酸化されていないように、前記めっき層を付着させる前に素材鋼板が熱処理されてなることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0016】

(V) 上記(III)または(IV)において、前記界面直下の地鉄内にSiの酸化物を有することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0017】

(VI) 上記(III)、(IV)または(V)において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn: 5%以下、S: 0.01%以下およびAl: 0.08%以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0018】

(VII) 上記(III)～(VI)のいずれか1項において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti: 0.2%以下、Nb: 0.2%以下およびV: 0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0019】

(VIII) 質量%で、C: 0.25%以下、Si: 0.03～2.0%およびP: 0.005～0.07%を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成になる素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されないように熱処理した後、酸素濃度: 0.005vol%以下の雰囲気中でめっき温度まで冷却し、該素材鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっき層を形成させ、引き続いて20℃/s以上の昇温速度で460～600℃の温度範囲に加熱し、この加熱温度範囲で保持してめっき層の合金化処理を施すことを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$[C] + [P] \leq [Si] \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

【0020】

(IX) 上記(VIII)において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Mn: 5%以下、S: 0.01%以下およびAl: 0.08%以下を含有する組成であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0021】

(X) 上記(VIII)または(IX)において、前記素材鋼板が、さらに質量%で、Ti: 0.2%以下、Nb: 0.2%以下およびV: 0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有する組成であり、さらに前記昇温速度と素材鋼板中のSi含有量が下記(2)式を満足することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

記

$$ST \geq 3.25 / [Si] \dots \dots \dots \quad (2)$$

但し、式中のSTは昇温速度（℃/s）であり、[Si]は鋼板中のSi含有量（質量%）である。

【発明の効果】

【0022】

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層と素材鋼板との界面でのめっき密着性が従来にはない著しく優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板であり、自動車、家電、建材等の分野において、加工時のめっき層の剥離という問題が無く、加工後の外観が良好で、かつ充分な防錆性を維持することができる。従って、あらゆる形状の部品に対して高強度化や軽量化を達成することができるという産業上極めて有用な効果をもたらすことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明について詳細に説明する。

第1の本発明は、合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5\mu m$ 以下のピッチで 10 nm 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5\mu m$ 当たりに1個以上存在するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0024】

本発明者らが鋭意研究した結果、めっき層と鋼板界面に連続した微細な凹凸部を形成することで、アンカー効果によりめっき層と素材鋼板との界面の密着性が著しく向上することを見出した。

【0025】

図1および図2は、本発明の一実施例であるめっき層と素材鋼板との界面の連続した凹凸部を示す走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した時のSEM写真である。図1は、合金化溶融亜鉛めっき層をアルカリ溶液中で超音波を付与して溶解除去し、めっき層と素材鋼板との界面の素材鋼板表面を露出させて走査型電子顕微鏡で観察したときの表面SEM写真である。図2は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面を研磨し、0.1質量%ナイタル液でエッティングした後、走査型電子顕微鏡で観察したときの断面SEM写真である。該凹凸部のピッチは、細かいほど、また凹凸深さは深いほど好ましい。そして、本発明者らは、めっき密着性とめっき界面の凹凸状態との相関について検討した結果、 $0.5\mu m$ 以下のピッチで存在する深さ 10 nm 以上の凹凸の存在割合が、めっき層の密着強度と非常に相関があることがわかった。めっき層と素材鋼板との界面の凹凸部は、めっき層の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察あるいは透過型電子顕微鏡(TEM)観察することで、ピッチおよび深さを測定することができ、以下に測定方法を示す。

【0026】

ピッチおよび深さの測定は、図3に示すように、前記断面観察により確認できる界面の凹凸曲線1を用い、この凹凸曲線1において、ある基準長さL(例えば $0.5\mu m$)内で、高さが最も低い位置にある谷2と、この谷2の両側でそれぞれ高さが最も高い位置にある2つの山3、4とを見つけ出し、これら2つの山3、4間を長さ方向に測定した直線距離をピッチPとし、前記2つの山3、4のうち低い方の山3と谷2の間を高さ方向に測定した直線距離を深さDとして行うこととする。この測定方法を用い、基準長さL(例えば $0.5\mu m$)の中で深さDが 10 nm 以上であれば、 $0.5\mu m$ 以下のピッチPで 10 nm 以上の深さDの微細な凹凸を有することとなる。

【0027】

但し、本発明では、 $0.5\mu m$ 以下のピッチで 10 nm 以上の深さDの凹凸が、界面の長さ(ここで界面長さとは厚さ方向断面において界面上の2点間の直線距離をいう。) $5\mu m$ 当たりに1個以上存在する必要がある。この割合で存在しないと、めっき密着性の向上に寄与しないからである。この凹凸の測定方法は、以下に説明するようにして行なう。すなわち、 $10\mu m$ 長さのめっき断面を基準長さL($0.5\mu m$)ずつ分割して20視野観察し(各視野は少なくとも倍率5000倍以上で測定するものとする。)、そのうち、上述の $0.5\mu m$ 以下のピッチPで 10 nm 以上の深さDの微細な凹凸を有する視野を数える。これを任意のめっき断面について5回行い、全視野数($20\times 5=100$)に対する前記微細な凹凸を有する視野数の百分率を、微細な凹凸の占める割合とし、この割合が10%以上である場合を、上記の条件を満たすものとする。

【0028】

図4に、このようにして、測定した上記の微細な凹凸が占める割合とめっき層の密着強度との関係を示す。図4から、微細な凹凸の占める割合が10%以上であると、めっき層の密着強度が高い値を示すことがわかる。ここで、めっき層の密着強度は、後述の実施例(のめっき密着性1の評価)に記載した方法で引張試験を行い、引張強度を接着面積で除して求めた値である。

【0029】

以上のことから、本発明では、合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板との界面に、 $0.5\mu m$ 以下のピッチで 10 nm 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5\mu m$ 当たりに1個以上存在することを必要とする。

なお、図1に示したように凹凸の形成には方向性があるが、最も凹凸が密に存在する方向の断面について、この条件を満足すればよい。

【0030】

次に、第2の本発明について説明する。

第2の本発明は、合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長 $0.5\mu\text{m}$ のハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比Sdrが2.0以上であることを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0031】

本発明者らは、上述した図1および図2に示した鋼板界面の連続した凹凸の程度を表面から測定できる指標として、展開面積比Sdrに着目した。展開面積比 (Developed interfacial area ratio) は測定領域における凹凸のない平面の面積に対する実際の凹凸のある表面の面積の割合を示したもので、下記の式で表される値である。

$$\text{展開面積比(Sdr)} = (A - B) / B \times 100 \quad (\%)$$

A : 測定領域における実際の凹凸のある界面の表面積

B : 測定領域における凹凸のない平面の面積

従って、凹凸が大きく表面積の大きな界面ではSdrは大きな値となる。本発明のめっき界面形状は非常に微小な凹凸であるため定量的評価は困難であった。しかし、良好な界面を現出させ、その高倍率SEM像を得て、上記評価指数を精度よく算出することにより微小凹凸を評価することを考えた。すなわち、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を除去した後の素材表面を、表面組成の影響が出ないようにAuを数十nmコーティングし、これをエリオニクス社の電子線三次元粗さ解析装置ERA-8800FEを用いて測定し、形状解析を行い、展開面積比Sdrを求めた。形状解析は加速電圧 15kV にて行い、10000倍の視野（視野面積： $12\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$ ）を、 1200×900 点の分解能で取り込み、データ処理を行なった。展開面積比Sdrの値は、任意に選択したエリアを測定し平均して求めた。尚、本装置を用いた高さ方向の校正には、米国の国立研究機関であるNISTにトレーサブルなVLSIスタンダード社の触針式、光学式表面粗さ測定機を対象としたSHS薄膜段差スタンダード（段差 18nm 、 88nm 、 450nm の3種）を用いた。さらに、カットオフ波長を $0.5\mu\text{m}$ とするハイパスフィルタをかけて三次元形状パラメータの算出に供した。この処理は長周期のうねりの影響を除去し、目的とするサイズの凹凸を評価するために重要である。カットオフ波長も評価すべき凹凸のサイズに対して適切に選択する必要がある。種々検討した結果、 $0.5\mu\text{m}$ のカットオフ波長によるハイパスフィルタ処理の結果が界面強度との相関や再現性に良好であることがわかったため、この条件で処理を行なった。図10に測定例を示す。図10(a)は密着性不良材（比較例）、図10(b)は密着性良好材（発明例）の3D-SEM像であるが、展開面積比Sdrの値は、比較例が1.7%、発明例が2.5%であり、画像およびSdr値に明瞭な差異が現れている。一方、この画像におけるRaは、比較例が $0.00531\mu\text{m}$ 、発明例が $0.00547\mu\text{m}$ であり、一般によく用いられているRaではこの差を数値化できないことがわかり、評価法の有効性も確認できる。

【0032】

図5は、展開面積比Sdr値と、めっき層と素材鋼板との界面でのめっき界面強度との関係を示すグラフである。図5から、展開面積比Sdr値が2.0%以上である場合に、高い界面強度が得られることがわかる。なお、本発明においては、最も評価に適していると考えられる3次元パラメーターの展開面積比を用いて形状を規定したが、同様のハイパスフィルタ処理を行なったのち、2次元パラメータのRSm（粗さ曲線要素の平均長さ）を用いて評価することも可能である。

【0033】

次に、本発明の素材鋼板として用いて好適な鋼板について説明する。

素材鋼板は質量%で、C : 0.25%以下、Si : 0.03~2.0%およびP : 0.005~0.07%を含有し、かつ、下記(1)式を満足する組成であることが好ましい。

$$[C] + [P] \leq [Si] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

[0 0 3 4]

ここで、素材鋼板（母材）の鋼中成分C、PおよびSiが上記の範囲であることが好ましいとするのは以下の理由による。なお、以下、元素の含有量（%）は、全て質量%を意味するものとする。

[0 0 3 5]

C : 0.25% 以下

C含有量を増加させることで容易に鋼の強度を高めることができ、素材鋼板（母材）の高強度化には必須の元素である。しかし、C含有量が多くなると、母材の延性、あるいは溶接性が劣化するので、C含有量は0.25%以下とするのが好ましい。また、深絞り用途の鋼板の場合は、Cは極力添加しないことが望ましい。

[0036]

Si : 0.03~2.0%

Siは、鋼の強化元素であると共に、めっき層と素材鋼板との界面に連続した凹凸部を形成させる元素である。詳細は不明だが、Si含有量が0.03%未満では、連続した凹凸部の形成しにくい。一方、Siは合金化反応を遅延させるので合金化の観点では極力添加しないことが望ましく、Si含有量が2.0%超えでは、めっき密着性の向上効果が飽和するとともに、合金化反応を過度に遅延させるという問題が生じやすい。よって、Si含有量は0.03~2.0%の範囲とすることが好ましい。

[0037]

P : 0.005~0.07%

Pは、鋼の強化元素である。しかし、著しい結晶粒界偏析元素で、合金化反応を過度に遅延させたり、溶接性を劣化させるので、極力低減することが望ましく、P含有量は0.07%以下が好ましい。しかし、鋼中のP含有量を必要以上に低減させるためには、高純度で高級な電解鉄を使用する必要があり、経済性を損なうという問題があるので、P含有量は0.005%以上であることが好ましい。

また、本発明では、前記素材鋼板中のC、SiおよびPの含有量を上記範囲に限定するとともに、下記(1)式を満足する組成であることが好ましい。

記

$$[C] + [P] \leq [Si] \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

但し、[C]、[P]および[Si]は、それぞれ素材鋼板中のC、PおよびSiの含有量（質量%）を意味する。

[0038]

上記述べたように、鋼中にSi添加することで、めっき層と素材鋼板との界面に連続した凹凸部を形成し、めっき密着性が著しく向上する。しかし、鋼中にSiに加えCやPを複合添加すると、めっき層と素材鋼板との界面の連続した凹凸部の形成を抑制し、めっき密着性の向上を阻害する。上述のようにCおよびPは鋼強化元素であり、高強度化には必須の元素である。つまり、めっき密着性に寄与する連続した凹凸部を形成させるには、CとPの添加量に応じて上記(1)式に示したようにSi添加量も調整する必要がある。 $[C] + [P] \leq [Si]$ の場合、めっき層と素材鋼板の界面に連続した凹凸部を形成させることが容易となる

[0039]

また、C、SiおよびP以外の他の元素が鋼中に含有されていてもかまわない。

[0040]

他の元素としては、素材鋼板に含有される成分としてMn、SおよびAlが挙げられ、これら元素の好適範囲は以下のとおりである。

[0041]

Mn : 5 % 以下

Mnは、鋼の強化元素であり、必要に応じて含有することができる。しかし、Mn含有量が5%を超えると、母材の加工性や経済性を損なうので、Mn含有量は5%以下とすることが好ましい。尚、鋼の強化作用を十分に得るために、Mn含有量を0.5%以上とすることが好ましい。

【0042】

S : 0.01%以下

Sは、鋼中に不可避的に存在する元素であり、S含有量が0.01%よりも多くなると素材鋼板の加工性が低下する傾向がある。よって、S含有量は0.01%以下とすることが好ましい。

【0043】

Al : 0.08%以下

Alは、脱酸剤としての働きがあるので、必要に応じて含有することができる。しかし、Al含有量が0.08%超えとしてもその効果は飽和するだけで、製造コストの増加を招くので、Al含有量は0.08%以下とすることが好ましい。なお、脱酸剤としての作用を発現させるには、Al含有量は0.02%以上とすることが好ましい。

【0044】

さらに、鋼の強化元素としてTi、NbおよびVの中から選択した1種または2種以上を含有させてもよい。Ti、NbおよびVは、いずれも鋼中のC、Nと結合して微細な析出物を形成し、素材鋼板を高強度化することができる。ここで、Ti、NbおよびVの各成分を0.2%よりも多く添加すると、加工性が阻害される傾向があるため、Ti、NbおよびVの含有量は、それぞれ0.2%以下とすることが好ましい。

【0045】

また、Ti、NbおよびVの中から選択した1種または2種以上を適量添加すると、固溶Pと結びついて、Fe-(Ti、Nb、V)-Pの微細な析出物を形成し、一部の固溶Pを無害化することができる。その結果、FeとZnの相互拡散反応を過度に遅延させることなく、めっき界面強度を著しく向上させることができる。このような効果を発現させるためには、鋼中のP含有量に応じて下記(3)式を満足するTi、NbおよびVの1種または2種以上を含有させることが好ましい。

$$[Ti] + [Nb] + [V] \geq [P] \dots \dots \dots \quad (3)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V]および[P]は、それぞれ素材鋼板中のTi、Nb、VおよびPの含有量(質量%)を意味する。

【0046】

以上述べた素材鋼板中の成分以外のCr、Mo、Cu、Ni、Ca、B、N、Sb等の成分については、添加の有無に関わらず本発明の効果に何ら寄与するものではないため、必要に応じて添加してもかまわない。それぞれの添加理由と好適範囲は以下のとおりである。

【0047】

Cr : 0.5%以下

鋼強化元素であり必要に応じて添加してもよい。但し、めっき性低下、合金化むらを引き起こすので好ましくは0.5%以下が好ましい。

【0048】

Mo : 1.0%以下

鋼強化元素であり必要に応じて添加してもよい。但し、合金化遅延、加工性や経済性を損なうので好ましくは1%以下とする。

【0049】

Cu : 0.5%以下

めっき性改善元素であり、必要に応じて添加してもよい。但し、0.5%超で効果が飽和し、経済性を損なうので好ましくは0.5%以下とする。

【0050】

Ni : 0.5%以下

めっき性改善元素であり、必要に応じて添加してもよい。但し、0.5%超で効果が飽和

し、経済性を損なうので好ましくは0.5%以下とする。

【0051】

Ca: 0.01%以下

脱酸剤であり、必要に応じて含有してもよい。但し、0.01%超で効果が飽和するので0.01%以下が好ましい。

【0052】

B: 0.003%以下

粒界強化により二次加工脆性を改善できる。0.003%超は効果が飽和するので、0.003%以下が好適である。

【0053】

N: 0.01%以下

Nは不純物として混入する。0.01%を超えると、延性が低下するため0.01%以下が好ましい。

【0054】

Sb: 0.05%以下

めっき外観むら改善元素であり必要に応じて添加できる。但し、0.05%超で効果が飽和し、経済性を損なうので好ましくは0.05%以下である。

【0055】

以上説明した元素以外の残部はFeおよび不可避的不純物からなることが好ましい。

【0056】

また、本発明では、素材鋼板の引張強さは、JIS Z2201に規定された5号試験片を使用し、JIS G 3302に規定された引張試験方法で測定して440MPa以上であることが好ましい。素材鋼板を引張強さが440MPa以上の高張力鋼板とすることで、自動車、家電、建材等の分野において素材の高強度化および／または軽量化の要求を満足し得るからである。

【0057】

次に、合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板との界面に、本発明の凹凸(0.5μm以下のピッチで10nm以上の深さの凹凸が、界面の長さ5μm当たりに1個以上存在するか、あるいは、合金化溶融亜鉛めっき層を剥離して観察される素材鋼板の表面形状について、カットオフ波長0.5μmのハイパスフィルタをかけて測定される展開面積比Sdrが2.0%以上である凹凸)を形成させるための製造条件について、以下で説明する。

【0058】

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、例えば上述した成分組成を有する鋼板を素材鋼板として、溶融亜鉛めっきおよびその後の合金化処理を施すことで製造できる。ここで、素材鋼板は、熱延鋼板、冷延鋼板、あるいはこれらを特殊熱処理後の鋼板のいずれでもよく、特に限定するものではない。素材鋼板は、表面を前処理工程にて脱脂および／または酸洗して洗浄するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で素材鋼板表面の油分を燃焼除去した後、還元性雰囲気中で750～900℃程度の焼鈍を施す。これにより、素材鋼板表面のスケールは還元され、その後の溶融亜鉛めっきに適した表面状態となる。ここで、鋼中にSiを添加した素材鋼板の場合、SiはFeにとっては還元性雰囲気であっても選択的に表面酸化される場合があり、表面に濃化して酸化物を形成することがある。表面に選択的に酸化したSi酸化物はめっき処理時の溶融亜鉛との濡れ性を低下させて不めっきを生じさせるので、還元性雰囲気中での選択表面酸化を抑制する必要がある。さらに、前述のように鋼中のSiはめっき層と素材鋼板との界面に微細な凹凸部を形成させる作用を有するが、Siが酸化物として存在してもその効果は発現しないので、還元性雰囲気中での選択表面酸化を実質的に抑制する必要がある。

【0059】

ここで、Siの選択表面酸化を実質的に抑制するとは、上述の通り、めっき濡れ性を低下させて不めっきを生じさせない状態のことを意味し、不めっきが発生しない状態であれば問題ない。

【0060】

鋼中にSiを添加した鋼を用いて還元性雰囲気中で実質的にSiが選択表面酸化されない状態を得る方法としては、特に限定するものではないが、還元性雰囲気中の焼鈍前に弱酸化性雰囲気、例えば1vol%以下の微量酸素を含む不活性ガス雰囲気中で予備加熱処理あるいは加熱昇温処理を行う方法がある。すなわち、弱酸化性雰囲気中で鋼板表面を酸化させて薄い鉄スケールを生成し、次いで還元性雰囲気中で焼鈍して鋼板表面に還元鉄を生成させることで、Siの選択表面酸化を抑制することができる。弱酸化性雰囲気とは、その後の還元性雰囲気中で十分還元処理が行える程度の酸化性雰囲気という意味で、特に限定するものではない。弱酸化性雰囲気としては、例えば、酸素：0.01～0.5vol%、露点：-20℃～+20℃を含み、残部が窒素からなり、温度：300～500℃の雰囲気が挙げられ、また、還元性雰囲気としては、例えば、水素：3～20vol%を含み、残部が窒素からなり、温度：750～900℃の雰囲気が挙げられる。

【0061】

なお、弱酸化性雰囲気中で鋼板表面を酸化させて薄い鉄スケールを生成し、次いで還元性雰囲気中で焼鈍して鋼板表面に還元鉄を生成させると、弱酸化性雰囲気で生成したFe酸化物は、続く還元性雰囲気中の焼鈍で還元され、Si酸化物は還元性雰囲気中の焼鈍の際にも還元されないので、素材鋼板の表面直下の地鉄内に内部酸化物として残存する。この内部酸化物は、Siが選択表面酸化された酸化物とは区別され、還元性雰囲気中の焼鈍の際にSiが選択表面酸化されることを抑制する作用がある。この内部酸化物は、溶融亜鉛めっき工程およびそれに続く合金化工程後にも残存する。

【0062】

設備的に弱酸化性雰囲気中での予備加熱処理あるいは加熱昇温処理を行なうことができない場合、還元雰囲気中で800～900℃の比較的高温の一次加熱処理を行なった後、酸洗あるいは研削等の処理により表面酸化物を除去する。次いで、還元雰囲気中で800℃以下の比較的低温の二次加熱処理を行なった後、大気に触れることなくめっき処理を行うことでSiの選択表面酸化を実質的に抑制することができる。上述のように還元雰囲気中で実質的にSiが選択表面酸化されない状態を得る方法としては、特に限定するものではなく、またいずれの方法においても、本発明の効果を妨げるものではない。

【0063】

焼鈍後の素材鋼板は、前記還元雰囲気中でめっきに適した温度、好ましくは440～540℃まで冷却され、大気に触れることなく溶融亜鉛めっき浴中に浸漬し、めっきが施される。このとき、めっき直前の雰囲気を酸素濃度：0.005vol%以下の雰囲気とする。これは特に酸素は、素材鋼板表面の反応性を低下させて、めっき層と素材鋼板との界面の微細凹凸の形成を阻害するからである。酸素以外の残部ガスは微細凹凸の形成に対し、特に影響を及ぼさないので限定されない。例えば、水素：3～20vol%、残部窒素の雰囲気が挙げられる。また、酸素は溶融亜鉛との濡れ性を低下させ不めっきを誘発するので、この意味からも低い方がよい。

【0064】

溶融亜鉛めっき処理は、従来から行なわれている方法に従って行なえばよく、例えばめっき浴温は450～500℃程度とし、めっき浴中のAl濃度は0.10～0.15質量%とするのが好適である。但し、鋼中成分によっては上記めっき条件を変更する必要があるが、めっき条件の違いは、本発明の効果に何ら寄与するものではなく、特に限定するものではない。

【0065】

めっき後のめっき層の厚さを調整する方法は、特に限定するものではないが、一般的にガスワイピングが使用され、ガスワイピングのガス圧、ワイピングノズルと鋼板との間の距離等により調整される。このとき、めっき層の厚さは、3～15μmの範囲が好ましい。3μm未満では、防錆性が充分に得られない。一方、15μm超えでは、防錆性の向上効果が飽和するばかりか、加工性や経済性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0066】

めっき厚を調整した後の合金化加熱処理方法は、ガス加熱やインダクション加熱等の方法にて行なうことができる。但し、合金化温度までの昇温時の平均昇温速度は20℃/s以上

であることが必要である。20°C/s未満の場合、低温域での滞留時間が長く合金化反応の遅延が生じ、めっき層と素材鋼板との界面の微細な凹凸の形成を阻害するからである。

【0067】

また、素材鋼板中に、Ti、NbおよびVが上述の範囲で含有されている場合には、合金化処理での加熱時の昇温速度と素材鋼板中のSi含有量が下記(2)式を満足するようにする必要がある。

記

$$ST \geq 3.25 / [Si] \dots \dots \dots (2)$$

但し、式中のSTは昇温速度 (°C/s) であり、[Si]は鋼板中のSi含有量 (質量%) である。

【0068】

発明者らの調査によれば、鋼中にTi、NbおよびVが含有されていると、鋼中のSi含有量が低い場合には、合金化処理時の昇温速度を20°C/s以上としても、本発明のめっき層と素材鋼板との界面の微細な凹凸が形成しない場合があり、Si含有量に応じて昇温速度を上昇させる必要があることがわかった。

【0069】

図6は、上述の(3)式を満たす範囲でTi、NbおよびVのうちの1種または2種以上を含有する鋼板について、微細凹凸の面積率に対するSi含有量と昇温速度との影響を示すグラフである。上記(2)式を満たすことにより、微細凹凸の面積率が10%以上となることがわかる。

【0070】

合金化処理時間は、特に限定はしないが、めっき層中のFe含有率は8~13質量%に調整することが好ましい。めっき層中のFe含有率が8質量%未満では、前述したFe-Zn合金相が充分生成されず、めっき表層に軟質なγ-Zn相が残存するので、加工性、接着性に支障をきたす場合がある。一方、めっき層中のFe含有率が13質量%超えでは、めっき層と素材鋼板の界面に硬質で脆いFe-Zn合金相（例えばΓ相やΓ1相）が過度に厚く形成し、めっき層と鋼板の界面の脆弱性を助長するので問題である。

【0071】

ここで言う「めっき層中のFe含有率」とは、全めっき層に対するめっき層中のFeの質量百分率であり、平均Fe含有率のことである。めっき層中のFe含有率を測定する方法は、例えば、合金化溶融亜鉛めっき層をインヒビター入りの塩酸で溶解させ、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法で測定することができる。

【0072】

めっき層中のFe含有率を8~13質量%に調整する方法は特に限定するものではないが、一般的に合金加熱処理炉内での板温や在炉時間等により調整される。在炉時間は、生産性の観点から短い方が好ましく、具体的には5~30秒程度で操業される。また、板温は、在炉時間との関係で選択されるが、一般的には460~600°Cで操業される。460°C未満の場合、めっき層中のFe含有率を8~13質量%に調整するには、長時間の合金化処理を余儀なくされ、鋼板速度を極端に遅くするかあるいは長大な合金化処理炉が必要になる。そのため、生産性の低下あるいは膨大な設備費が必要になるという問題があることから、460°C以上が好ましい。一方、600°Cを超える場合、めっき層と素材鋼板との界面に硬質で脆いFe-Zn合金相（例えばΓ相やΓ1相）が過度に厚く形成しやすくなり、めっき層と素材鋼板の界面の脆弱性を助長するという問題があることから、600°C以下とするのが好ましい。

【0073】

合金化処理後は、直ちに冷却する。冷却方法は特に限定するものではないが、合金化反応が終了する420°Cまでは30°C/秒以上の急速冷却をすることが望ましく、例えば、ガス冷却、ミスト冷却等の従来から行なわれている方法を用いて行えばよい。

【0074】

上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【実施例1】**【0075】**

表1に示す化学組成の鋼塊を1250℃に加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：50%の冷間圧延を行って、厚さ：1.0mmの冷延鋼板とし、露点：-30℃の3vol%水素を含有する窒素雰囲気中の加熱炉内で830℃の一次加熱処理を行い、幅：70mm、長さ：180mmに切り出して素材鋼板とした。素材鋼板を5%塩酸に10秒間浸漬して酸洗した後、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍と溶融亜鉛めっき（以下、単に「めっき」という。）を行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

【0076】

【表1】

〔表1〕

鋼 No.	鋼組成（質量%） 残部はFeと不可避不純物						備考
	C	Si	Mn	P	sol.Al	S	
1 A	0.03	0.1	2.2	0.065	0.03	0.003	実施例
1 B	0.08	0.1	0.5	0.01	0.029	0.003	
1 C	0.08	0.25	2	0.01	0.042	0.003	
1 D	0.08	0.2	2.6	0.015	0.035	0.003	
1 E	0.03	0.6	2	0.01	0.05	0.003	
1 F	0.08	0.2	2	0.01	0.041	0.003	
1 G	0.08	0.6	1.95	0.01	0.045	0.003	
1 H	0.15	0.8	2.6	0.012	0.065	0.003	
1 I	0.1	0.25	2	0.015	0.029	0.003	
1 J	0.03	0.25	1.6	0.03	0.038	0.003	
1 K	0.16	0.2	0.8	0.01	0.041	0.003	
1 L	0.25	0.3	0.8	0.012	0.041	0.003	
1 M	0.03	0.5	1.5	0.02	0.036	0.003	
1 N	0.003	0.02	0.28	0.02	0.031	0.003	
1 O	0.002	<u>0.02</u>	0.09	0.014	0.04	0.003	比較例
1 P	0.15	0.05	1.2	0.012	0.039	0.003	
1 Q	0.15	0.1	1.2	0.012	1.5	0.003	
1 R	0.05	0.02	0.8	0.008	0.055	0.003	
1 S	0.018	0.02	0.18	0.01	0.033	0.003	
1 T	0.01	0.1	1	<u>0.075</u>	0.035	0.003	
1 U	0.004	0.02	0.14	0.021	0.045	0.003	
1 V	0.08	0.07	2	0.01	0.06	0.003	
1 W	0.002	0.02	0.8	0.035	0.033	0.003	
1 X	0.12	0.1	3	0.015	1.5	0.003	
1 Y	0.08	0.05	1.5	0.03	0.041	0.003	

<再結晶焼鈍>

雰囲気：5 vol%水素+窒素（露点：-35°C）

温度：750°C

保持時間：20秒間

【0078】

<めっき条件>

浴組成：Zn+0.14質量%Al（Fe飽和）

浴温：460°C

めっき時の板温：460°C

めっき時間：1秒間

めっき直前の雰囲気中の酸素濃度：表2に記載の条件（残部5 vol%水素+窒素（露点：-35°C））

【0079】

得られためっき鋼板は、めっき層中にAl：0.2~0.5質量%、Fe：0.5~2質量%を含有するものであった。上記めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。合金化処理時の昇温速度および合金化温度は表2に記載の条件とした。

【0080】

得られためっき鋼板について、再結晶焼鈍後めっきまでの冷却雰囲気、めっき層の厚さ、合金化処理における、昇温速度、温度および保持時間、めっき層中のFe含有率、めっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合、ならびに展開面積比Sdrについては表2に示す。また、得られためっき鋼板のめっき密着性1の評価方法を以下に示すとともに評価結果を表2に併記する。

【0081】

<界面凹凸割合>

得られためっき鋼板におけるめっき層と鋼板の界面の断面を、SEM(TEMも併用)にて、任意の断面内で $10\mu\text{m}$ の長さにわたって5視野観察し、全めっき断面に対する微細な凹凸($0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで 10nm 以上の深さ)の占める割合を界面凹凸割合(%)とした。

【0082】

<展開面積比Sdr>

めっき層を、NaOH、NaCl、トリエタノールアミンを含むアルカリ性溶液の中で定電位电解を行うことにより除去し、めっき層と素材鋼板の界面を現出させ、この表面を電子線三次元粗さ解析装置ERA-8800FE(エリオニクス社製)を用いて表面形状の測定を行なった。試料は表面組成の影響が出ないようにAuを数十nmコーティングして測定に供した。形状解析測定は加速電圧15kVにて行い、10000倍の視野(視野面積 $12\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$)を、1200×900点の分解能で取り込み、データ処理を行なった。展開面積比Sdrの値は、任意に選択したエリア3箇所を測定して得られた結果を平均して求めた。尚、本装置を用いた高さ方向の校正には、米国の国立研究機関であるNISTにトレーサブルなVLSIスタンダード社の触針式、光学式表面粗さ測定機を対象としたSHS薄膜段差スタンダード(段差 18nm 、 88nm 、 450nm の3種)を用いた。さらに、カットオフ波長を $0.5\mu\text{m}$ とするハイパスフィルタをかけて三次元形状パラメータの算出に供した。

【0083】

<めっき層の厚さ>

得られためっき鋼板の断面を光学顕微鏡で観察(倍率：400倍)し、任意3点のめっき層の厚さを測定し、それらの平均値をめっき層の厚さ(μm)とした。

【0084】

<めっき層中のFe含有率>

得られためっき鋼板のめっき層を、インヒビター入りの塩酸で溶解させ、ICP発光分光分析法でめっき層中のZnとFeを定量分析し、(Zn+Fe)に対するFeの質量百分率(質量%)をめっき層中のFe含有率とした。

【0085】

(めっき密着性1の評価)

得られためっき鋼板から、幅：25mm、長さ：80mmの試験片を2枚切り出し、防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24時間立て掛けで大気中で放置したものを供試材とした。図7に示すように、供試材5の接着される表面部分に接着剤6を塗布した後、重なり部の長さXが20mmとなるように重ね合わせる。接着剤6はE-56（サンライズMSI製）を使用し、スペーサー7（φ0.15mmのSUS304製ワイヤー）を使用して、接着剤厚さを試験片毎で一定に保つようにした。接着剤塗布後、乾燥炉で170℃の熱処理を20分間実施した後、オートグラフ（島津製作所製）で矢印8の方向に引っ張る引張り試験を実施し、引張剪断強度および剥離形態を測定し、下記の基準に従って評価した。なお、引張剪断強度は、同じ鋼成分とサイズを有する冷延鋼板（非めっき材）を用いて上記引張り試験を実施した際の強度に対する比率（%）で評価した。

【0086】

<引張剪断強度の評価基準>

- ◎：特に良好（強度対比：90%超）
- ：良好（強度対比：80%超、90%以下）
- △：やや不良（強度対比：60%超、80%以下）
- ×：不良（強度対比：60%以下）

【0087】

<剥離形態の評価基準>

- ◎：良好（接着剤内凝集剥離）
- △：やや不良（一部めっき層／素材鋼板界面剥離）
- ×：不良（全面めっき層／素材鋼板界面剥離）

【0088】

尚、剥離形態の評価基準において、めっき層／素材鋼板界面剥離とは、めっき層と素材鋼板の界面で剥離することを意味するが、剥離形態によっては均一にめっき層と素材鋼板の界面で剥離しない場合もあるので、めっき層と素材鋼板の界面からめっき層側あるいは素材鋼板側に2μm以下の範囲内で剥離した場合もめっき層と素材鋼板の界面で剥離したものとする。

【0089】

【表2】

供試材 No.	鋼No.	合金化処理条件				合金化溶融亜鉛めつき鋼板			評価結果			備考	
		再結晶焼鍛後 めつきまでの中 冷却雰囲気濃度 (vol%)	昇温速度 (°C/s)	合金化温度 (°C)	保持時間 (s)	めつき層		素材鋼板	界面微 細凹凸 割合 (%)	めつき密着性1 引張剪断 強度	剥離形態		
						厚さ (μm)	Fe含有率 (mass%)						
1	1 A	0.002	25	490	15	7	10.8	2.2	15	○	○		
2	1 B	0.002	20	480	10	6	9.2	2.1	15	○	○		
3	1 C	0.001	25	490	9	3	10.3	2.5	50	○	○		
4	1 C	0.002	25	490	15	7	9.9	2.5	45	○	○		
5	1 C	0.002	25	490	22	6	12.5	2.8	75	○	○		
6	1 C	0.003	30	510	20	14	11.2	2.6	60	○	○		
7	1 D	0.002	25	500	16	9	11.8	2.6	55	○	○		
8	1 E	0.002	35	520	20	8	10.6	2.6	65	○	○		
9	1 F	0.002	25	490	15	10	11.0	2.3	30	○	○		
10	1 G	0.002	30	520	15	6	11.3	2.5	50	○	○		
11	1 H	0.004	30	520	20	6	10.6	2.3	25	○	○		
12	1 I	0.002	20	460	12	4	9.1	2.1	10	○	○		
13	1 J	0.002	25	490	20	7	10.6	2.8	70	○	○		

【表2-1】

[表2-2]

[0090]

表2の評価結果から、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（実施例）は、従来鋼板（比

較例)に比べて著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善していることがわかる。

【実施例2】

【0091】

表3に示す化学組成の鋼塊を1250℃に加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：50%の冷間圧延を行って、厚さ：1.0mmの冷延鋼板とし、幅：70mm、長さ：180mmに切り出して素材鋼板とした。素材鋼板を5%塩酸に10秒間浸漬して酸洗した後、0.1vol%酸素を含有する窒素雰囲気(露点：+20℃)中で400℃、1秒間保持の一次加熱処理を行い、その後、5vol%水素を含有する窒素雰囲気(露点：+20℃)中で750℃、1秒間保持の二次加熱処理を施した。前記加熱処理した素材鋼板を用い、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍とめっきを行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

【0092】

【表3】

〔表3〕

鋼 No.	鋼組成 (質量%) 残部はFeと不可避不純物							3.25/Si	備考
	C	Si	Mn	P	Ti	Nb	V		
2 A	0.025	0.13	2	0.03	0.02	0.01	0.01	25	実施例
2 B	0.08	0.1	0.5	0.01	0.02	0.01	—	33	
2 C	0.08	0.25	2	0.01	0.02	0.06	—	13	
2 D	0.08	0.2	2.6	0.015	0.02	0.05	—	16	
2 E	0.075	0.6	2	0.01	—	0.03	—	5	
2 F	0.08	0.2	2	0.01	0.02	—	—	16	
2 G	0.08	0.6	1.95	0.01	0.01	0.01	—	5	
2 H	0.15	0.8	2.6	0.012	0.01	0.01	—	4	
2 I	0.1	0.3	2	0.015	—	0.02	0.02	11	
2 J	0.08	0.25	1.6	0.03	—	0.025	0.05	13	
2 K	0.16	0.2	0.8	0.01	0.01	0.01	—	16	
2 L	0.25	0.3	0.8	0.012	0.02	0.03	—	11	
2 M	0.04	0.16	3	0.04	0.02	0.03	0.01	20	
2 N	0.003	<u>0.02</u>	0.28	0.02	0.02	0.01	—	163	比較例
2 O	0.002	<u>0.02</u>	0.09	0.014	0.02	0.01	—	163	
2 P	0.15	0.1	1.2	0.012	0.01	—	—	33	
2 Q	0.15	<u>0.02</u>	1.2	0.012	0.02	0.01	0.01	163	
2 R	0.05	<u>0.02</u>	0.8	0.008	0.02	0.05	—	163	
2 S	0.018	<u>0.02</u>	0.18	0.01	0.02	0.01	—	163	
2 T	0.01	0.12	1	<u>0.075</u>	0.02	0.05	—	27	
2 U	0.004	0.03	0.14	0.04	0.01	0.01	—	108	
2 V	0.08	0.07	2	0.01	0.02	0.01	—	46	
2 W	0.002	<u>0.02</u>	0.1	0.01	0.01	0.01	—	163	
2 X	0.002	0.03	0.3	0.035	0.02	0.01	0.02	108	
2 Y	0.12	<u>0.02</u>	1.5	0.015	0.02	0.01	—	163	
2 Z	0.08	0.05	1.5	0.03	0.02	0.03	—	65	

【0093】
<再結晶焼鈍>

雰囲気：5 vol%水素+窒素（露点：-35°C）

温度：830°C

保持時間：20秒間

【0094】

＜めっき条件＞

浴組成：Zn+0.13質量%Al (Fe飽和)

浴温：460°C

めっき時の板温：460°C

めっき時間：1秒間

めっき直前の雰囲気中の酸素濃度：表4に記載の条件（残部5 vol%水素+窒素（露点：-35°C））

【0095】

得られためっき鋼板は、めっき層中にAl：0.2~0.5質量%、Fe：0.5~2質量%を含有するものであった。上記めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。合金化処理時の昇温速度、および合金化温度は表4に示す条件とした。

【0096】

得られためっき鋼板について、再結晶焼鈍後めっきまでの冷却雰囲気、めっき層の厚さ、合金化処理における、昇温速度、温度および保持時間、めっき層中のFe含有率、めっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合、ならびに展開面積比Sdrについては、上述の実施例1で説明した方法と同様に調査した。さらに、上述しためっき密着性1の評価を行なうとともに、以下に示すめっき密着性2の評価についても併せて行なった。それらの結果を表4に示す。また、得られためっき鋼板のめっき密着性の評価方法を以下に示すとともに評価結果を表4に併記する。

【0097】

（めっき密着性2の評価）

得られためっき鋼板から、幅：20mm、長さ：180mmの試験片を切り出し、エッジのバリを落として、防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24時間立て掛けて大気中で放置したものを供試材とした。供試材9を、図8に示すような凹状金型10に設置し、供試材9の表面を凸状金型11を下降させ荷重Wで押し込む曲げ一曲げ戻し加工を加える試験を実施した。なお、金型の表面は試験毎に#1200の研磨紙で研磨および付着異物の清掃を実施した。金型の押し込み荷重Pは8kNとし、供試材の引抜き速度は20mm/sとした。試験後、供試材を弱脱脂した後、金型との摺動部にセロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を貼付け、剥がした時にセロハンテープに付着したZn量を蛍光X線によりカウント数として測定し、下記の基準に応じて評価した。

【0098】

＜めっき密着性2の評価基準＞

◎：特に良好（カウント数：25以下）

○：良好（カウント数：25超え、50以下）

△：やや不良（カウント数：50超え、150以下）

×：不良（カウント数：150超え）

【0099】

〔表4-1〕

〔表4〕

供試材 No.	鋼No.	合金化処理条件				合金化溶融亜鉛めつき鋼板		評価結果				備考
		昇温速度 (°C/s)	合金化温度 (°C)	保持時間 (s)	めつき層	素材鋼板	界面微細凹 凸割合 (%)	引張剪断 強度 (kgf/mm ²)	剥離形態	めつき密着性1 めつき密着性2 めつき密着性2	めつき密着性2	
1	2 A	0.001	30	520	15	6	10.5	2.6	60	○	○	○
2	2 B	0.002	35	480	12	7	9.5	2.6	50	○	○	○
3	2 C	0.001	25	490	10	3	10.5	2.6	55	○	○	○
4	2 C	0.001	25	490	15	7	9.9	2.5	50	○	○	○
5	2 C	0.002	25	490	25	6	12.8	2.8	70	○	○	○
6	2 C	0.002	25	520	25	14	11.0	2.7	65	○	○	○
7	2 D	0.002	25	500	15	9	11.6	2.6	50	○	○	○
8	2 E	0.003	25	520	17	8	10.4	2.5	50	○	○	○
9	2 F	0.002	25	490	15	11	11.2	2.6	60	○	○	○
10	2 G	0.002	25	500	20	6	10.9	2.6	50	○	○	○
11	2 H	0.004	25	520	15	6	9.9	2.5	45	○	○	○
12	2 I	0.002	25	460	8	4	8.9	2.1	15	○	○	○
13	2 J	0.001	25	490	20	7	10.6	2.5	50	○	○	○
14	2 K	0.002	25	460	30	7	11.2	2.6	60	○	○	○

実施例

[表4-2]

【0 1 0 0】

表4の評価結果から、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（実施例）は、従来鋼板（比較例）に比べて著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善している

ことがわかる。

【実施例3】

【0101】

表5に示す化学組成の鋼塊を1250°Cに加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：65%の冷間圧延を行って、厚さ：0.7mmの冷延鋼板とし、露点：-30°Cの3vol%水素を含有する窒素雰囲気中の加熱炉内で830°Cの一次加熱処理を行い、幅：70mm、長さ：180mmに切り出して素材鋼板とした。素材鋼板を5%塩酸に10秒間浸漬して酸洗した後、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍とめっきを行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

【0102】

【表5】

[表5]

鋼 No.	鋼組成 (質量%) 残部はFeと不可避不純物				その他	備考
	C	Si	Mn	P		
3 A	0.002	0.1	1.5	0.02	—	
3 B	0.01	0.3	1	0.07	—	
3 C	0.007	0.1	2.2	0.05	—	
3 D	0.03	0.06	2	0.01	Cu:0.2, Ni:0.1	
3 E	0.002	0.5	1.5	0.07	—	
3 F	0.08	0.1	2	0.01	Cr:0.05	
3 G	0.05	0.3	0.5	0.06	Mo:0.15	
3 H	0.15	0.3	0.7	0.02	—	
3 I	0.1	0.25	2.6	0.06	Ca:0.005	
3 J	0.003	0.25	2	0.01	B:0.001	
3 K	0.16	0.3	0.8	0.01	—	
3 L	0.25	0.5	2	0.012	Mo:0.3, B:0.002 , Ti:0.02	
3 M	0.04	0.07	3	0.01	Sb:0.01	
3 N	0.003	<u>0.02</u>	0.56	0.01	—	
3 O	0.003	0.04	0.34	0.065	B:0.002	
3 P	0.003	0.03	0.5	0.04	—	
3 Q	0.002	<u>0.02</u>	0.5	0.04	—	
3 R	0.008	0.05	0.75	<u>0.09</u>	—	
3 S	0.08	0.05	2	0.01	Cr:0.05	
3 T	0.008	0.09	1	<u>0.09</u>	—	
3 U	0.004	<u>0.02</u>	0.14	0.021	—	
3 V	0.08	0.07	2	0.01	Ca:0.005	
3 W	0.002	<u>0.01</u>	0.1	0.01	Mo:0.15	
3 X	0.01	<u>0.02</u>	0.45	0.01	—	
3 Y	0.12	<u>0.02</u>	1.5	0.015	—	
3 Z	0.08	0.06	1.5	0.03	Sb:0.01	

【0103】

<再結晶焼鈍>

雰囲気：5 vol% 水素+窒素（露点：-35°C）

温度：750°C

保持時間：20秒間

【0104】

〈めっき条件〉

浴組成：Zn+0.14質量%Al (Fe飽和)

浴温：460°C

めっき時の板温：460°C

めっき時間：1秒間

めっき直前の雰囲気中の酸素濃度：表6に記載の条件（残部5vol%水素+窒素（露点：-35°C））

【0105】

得られためっき鋼板は、めっき層中にAl：0.2～0.5質量%、Fe：0.5～2質量%を含有するものであった。上記めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。合金化処理時の昇温速度、および合金化温度は表6に示す条件とした。

【0106】

得られためっき鋼板について、再結晶焼鈍後めっきまでの冷却雰囲気、めっき層の厚さ、合金化処理における、昇温速度、温度および保持時間、めっき層中のFe含有率、めっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合、ならびに展開面積比Sdrについては、上述の実施例1で説明した方法と同様に調査した。さらに、上述しためっき密着性1の評価を行なうとともに、以下に示すめっき密着性3および4の評価についても併せて行なった。それらの結果を表6に示す。

【0107】

（めっき密着性3の評価）

得られためっき鋼板から、幅：40mm、長さ：100mmの試験片を切り出し、セロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を長さ：50mmの位置に貼り、テープ面を90°内側に曲げた後、曲げ戻しを行なってセロハンテープを剥がした時に付着したZn量を蛍光X線によりカウント数として測定した。測定したZnカウント数を試験片幅：単位長さ（1m）当たりのカウント数に補正して、下記の基準に応じて評価した。

【0108】

〈めっき密着性3の評価基準〉

◎：特に良好（カウント数：500以下）

○：良好（カウント数：500超え、1000以下）

△：やや不良（カウント数：1000超え、3000以下）

×：不良（カウント数：3000超え）

【0109】

（めっき密着性4の評価）

得られためっき鋼板から、幅：70mm、長さ：150mmの試験片を切り出し、防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24時間立て掛けて大気中で放置したものを供試材とした。供試材13の両端部を、図9に示すようなビード付き金型16を構成するダイ14およびしわ押さえ15の間で挟持した状態で、供試材13の裏面からポンチ17で押し込んでコの字型に成形する試験を実施した。なお、金型の表面は試験毎に#1000の研磨紙で研磨および付着異物の清掃を実施した。しわ押さえ力Pは12kNとし、ポンチ速度は100mm/minとした。試験後、供試材を弱脱脂した後、凸側にセロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を貼り付け、剥がした時にセロハンテープに付着したZn量を蛍光X線によりカウント数として測定し、下記の基準に応じて評価した。

【0110】

〈めっき密着性4の評価基準〉

◎：特に良好（カウント数：50以下）

○：良好（カウント数：50超え、100以下）

△：やや不良（カウント数：100超え、300以下）

×：不良（カウント数：300超え）

【0111】

【表6】

【表6-1】

供試材 No.	鋼No.	再結晶焼純後 めつきまでの中 冷却雰囲気中 酸素濃度 (vol%)	合金化処理条件			合金化溶融亜鉛めつき鋼板			評価結果			備考
			昇温速度 (°C/s)	合金化温度 (°C)	保持時間 (s)	めつき層	素材鋼板 Fe含有率 (mass%)	界面微細 凹凸割合 (%)	めつき密着性3	めつき密着性1	引張剪断 強度	
1	3A	0.002	20	480	15	6	11.0	2.6	65	○	○	○
2	3A	0.002	25	490	10	3	10.5	2.3	30	○	○	○
3	3A	0.002	25	490	23	6	12.9	2.7	10	○	○	○
4	3A	0.001	30	520	25	14	11.0	2.6	60	○	○	○
5	3B	0.001	25	490	10	7	9.2	2.2	15	○	○	○
6	3C	0.001	30	510	15	11	10.5	2.4	40	○	○	○
7	3D	0.002	25	490	10	9	10.2	2.2	20	○	○	○
8	3E	0.002	30	520	9	7	10.2	2.5	50	○	○	○
9	3F	0.003	25	490	15	9	11.5	2.5	40	○	○	○
10	3G	0.002	20	470	25	6	10.9	2.6	60	○	○	○
11	3H	0.002	35	520	15	6	11.9	2.3	20	○	○	○
12	3I	0.002	20	460	10	4	8.9	2.1	15	○	○	○
13	3J	0.002	25	490	15	7	9.9	2.2	30	○	○	○
14	3K	0.002	20	460	30	7	10.5	2.1	20	○	○	○
15	3L	0.002	25	480	20	6	10.8	2.1	20	○	○	○
16	3M	0.002	35	560	4	5	9.8	2.1	20	○	○	○

〔表6-2〕

比較例											
1 7	3 N	0.002	20	520	20	12	12.5	1.8	5	△	△
1 8	3 O	0.002	20	520	25	10	12.3	1.9	5	△	○
1 9	3 P	0.002	20	490	15	6	11.5	1.8	5	△	×
2 0	3 Q	0.002	20	520	20	8	12.5	1.8	5	×	○
2 1	3 R	0.002	20	490	25	8	11.2	1.5	0	△	△
2 2	3 S	0.004	30	500	20	10	12.5	1.5	0	×	×
2 3	3 T	0.002	20	520	15	7	12.2	1.4	0	△	○
2 4	3 U	0.002	30	510	8	7	10.2	1.6	0	×	△
2 5	3 V	0.002	30	480	15	8	9.8	1.5	0	○	○
2 6	3 W	0.002	20	490	20	7	12.8	1.8	5	△	○
2 7	3 X	0.001	20	480	12	10	9.3	1.5	0	○	△
2 8	3 Y	0.002	35	490	12	7	10.3	1.6	0	×	△
2 9	3 Z	0.002	30	470	22	9	11.1	1.6	0	△	×
3 0	3 D	0.008	25	490	10	9	10.2	1.9	5	△	△

【0112】

表6の評価結果から、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板（実施例）は、従来鋼板（比較例）に比べて著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善している

ことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層と素材鋼板との界面でのめっき密着性が従来にはない著しく優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板であり、自動車、家電、建材等の分野において、加工時のめっき層の剥離という問題が無く、加工後の外観が良好で、かつ充分な防錆性を維持することができる。従って、あらゆる形状の部品に対して高強度化や軽量化を達成することができるという産業上極めて有用な効果をもたらすことができる。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層溶解除去後の鋼板表面SEM写真である。

【図2】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面SEM写真である。

【図3】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層と鋼板の界面に形成される微細な凹凸を説明する図である。

【図4】めっき層と鋼板の界面に形成される微細な凹凸の占める割合とめっき界面強度との関係を示すグラフである。

【図5】展開面積比Sdrとめっき界面強度との関係を示すグラフである。

【図6】Ti、NbおよびVのうちの1種または2種以上を含有する鋼板について、微細凹凸の面積率に対するSi含有量と昇温速度との影響を示すグラフである。

【図7】めっき密着性1を評価するための引張試験に用いる供試材の概要を示す図である。

【図8】めっき密着性2を評価するための試験（曲げー曲げ戻し加工試験）の概要を示す図である。

【図9】めっき密着性4を評価するため、ビード付き金型に設置して、コの字型に成形する試験の概要を示す図である。

【図10】合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を除去した後の素材表面の3D-SEM像であり、(a)は密着性不良材（比較例）、(b)は密着性良好材（発明例）の場合である。

【符号の説明】

【0115】

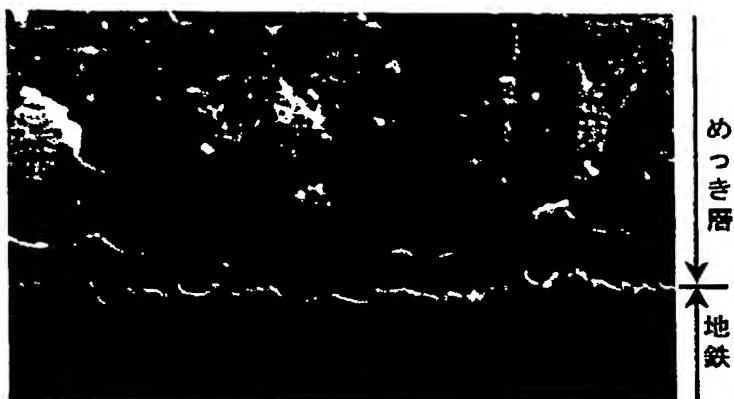
- 1 凹凸曲線
- 2 谷
- 3、4 山
- 5 供試材
- 6 接着剤
- 7 スペーサー
- 8 矢印
- 9 供試材
- 10 凹状金型
- 11 凸状金型
- 12 矢印
- 13 供試材
- 14 ダイ
- 15 しわ押さえ
- 16 ビード付金型
- 17 ポンチ

【書類名】図面
【図1】



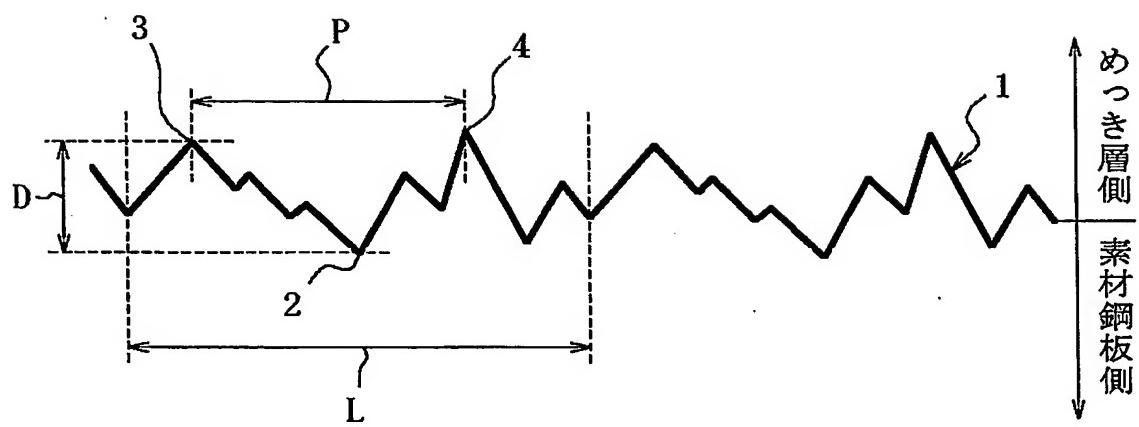
1 μm

【図2】

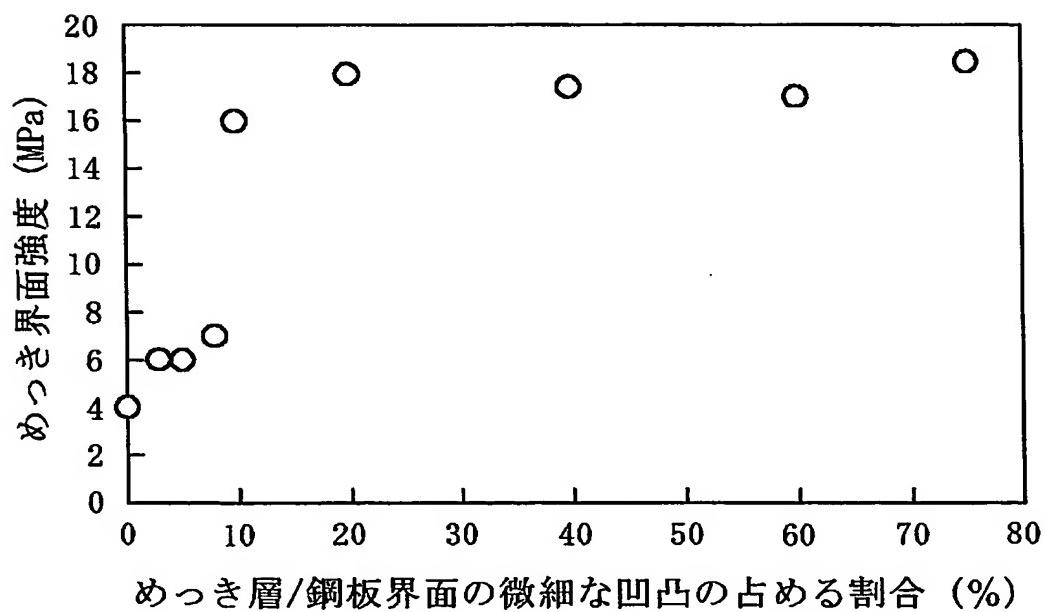


500nm

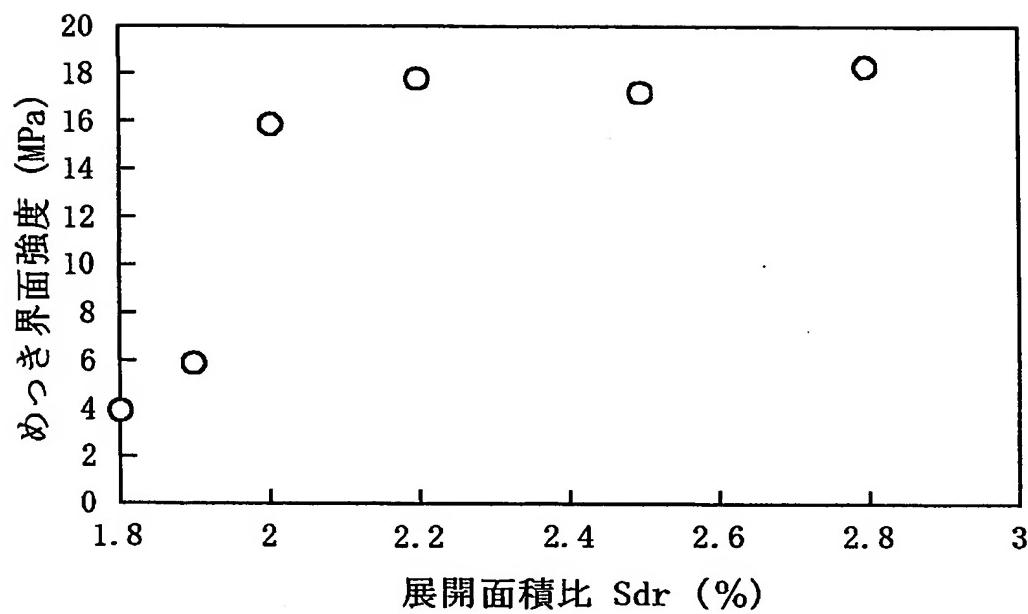
【図3】



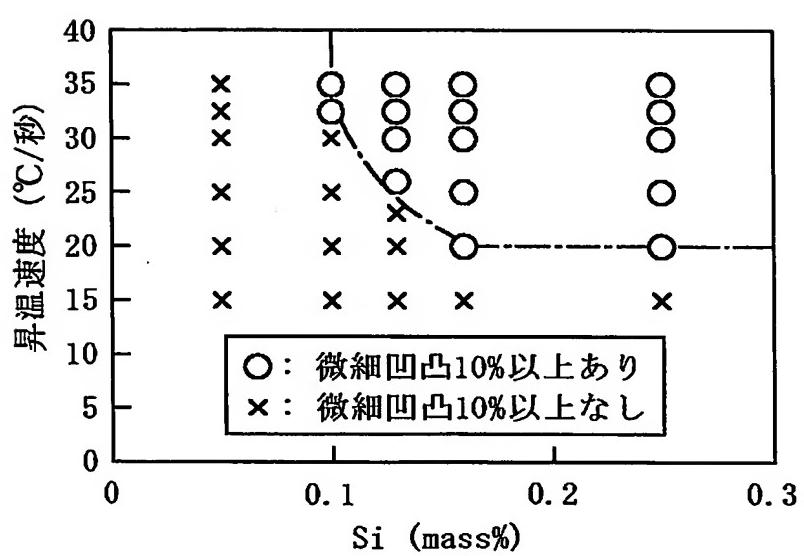
【図4】



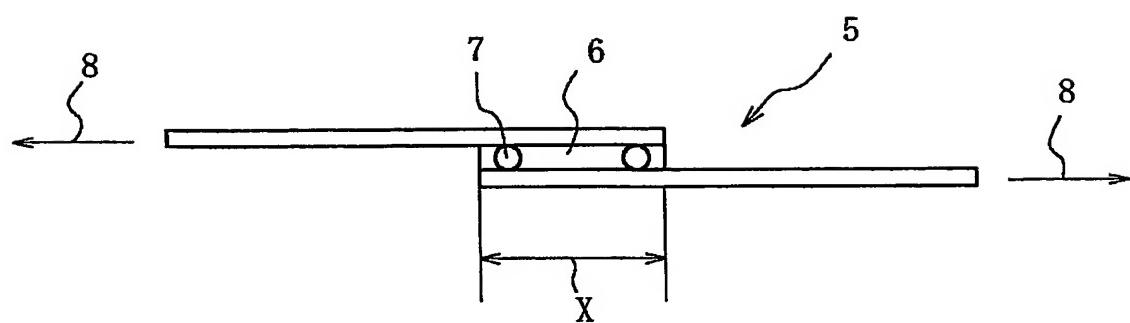
【図5】



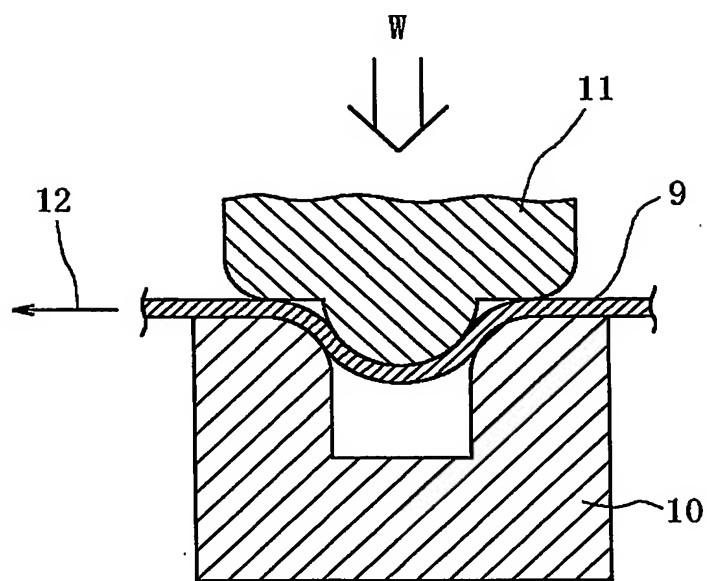
【図6】



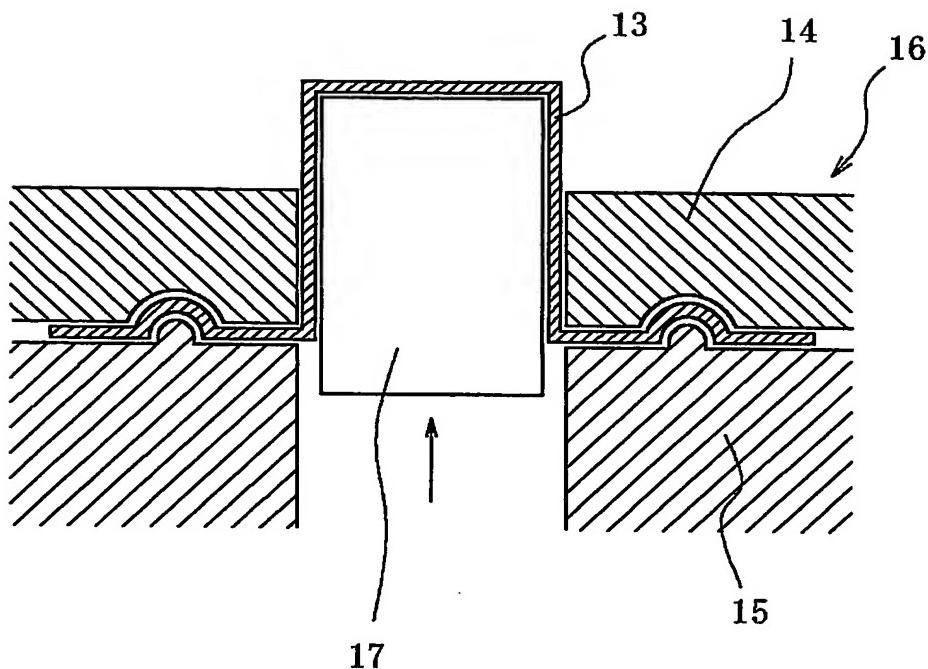
【図7】



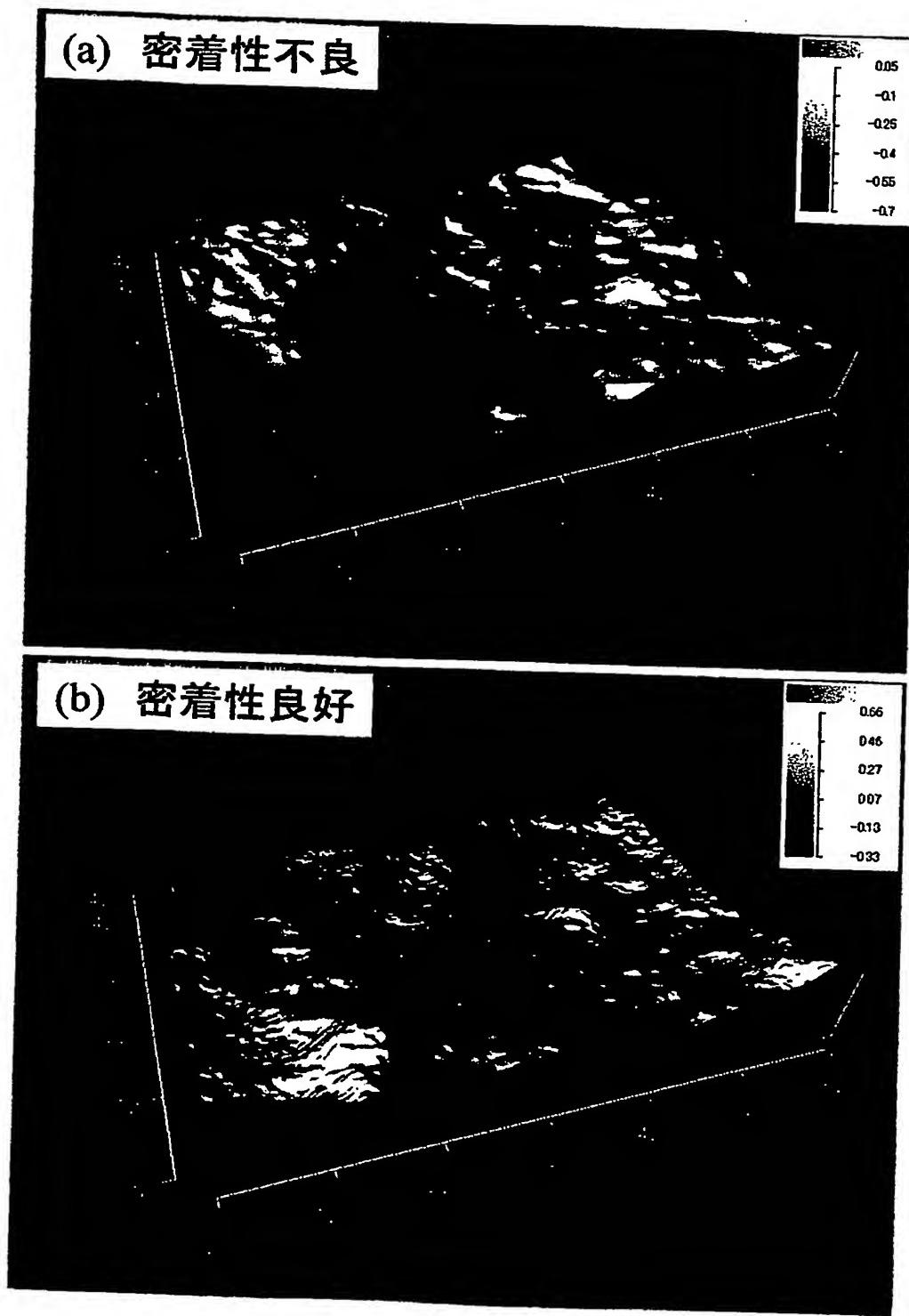
【図8】



【図9】



【図10】



3D-SEM3次元形状測定画像の例

【書類名】要約書

【要約】

【課題】素材鋼板に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、合金化溶融亜鉛めっき層と、該合金化溶融亜鉛めっき層が形成される素材鋼板との界面に、 $0.5\mu m$ 以下のピッチで 10nm 以上の深さの凹凸が、界面の長さ $5\mu m$ 当たりに1個以上存在することを特徴とする。

【選択図】図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-013269
受付番号	50400098276
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	0094 平成16年 1月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

【氏名又は名称】 JFEスチール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072051

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階

【氏名又は名称】 杉村 興作

特願 2004-013269

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000001258]

1. 変更年月日
[変更理由]

2003年 4月 1日

名称変更

住所変更

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
JFEスチール株式会社

住所
氏名

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.